

# **Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an hochgefüllten Graphit-Polymer-Compounds mittels 3 verschiedener Messsysteme**

*M. Grundler, P. Stannek, A. Heinzl*

*Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH*

*m.grundler@zbt-duisburg.de*

---

## **Abstract**

Die reproduzierbare Bestimmung von thermischen Materialkennwerten – primär der Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ] – ist in vielen Anwendungen von immenser Bedeutung. Nur mit Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des eingesetzten Materials kann eine sinnvolle Auslegung des Thermo-Managements eines Bauteils erfolgen.

Wärmeleitfähige thermoplastische Compounds wurden in den letzten Jahren vermehrt für Bauteile mit Entwärmungsaufgaben eingesetzt und haben metallische Bauteile zum Teil verdrängt. Einsatzbereiche finden sich in der Elektronik, Mechatronik aber auch in technischen Teilen in der Automobilindustrie, da bspw. die Verarbeitbarkeit im Spritzgießverfahren mehr Freiheiten bei der Formgebung ermöglicht. Weiterhin besitzen wärmeleitfähige Kunststoff-Compounds gegenüber metallischen Materialien eine wesentlich geringere Dichte und sie erlauben eine gezielte Einstellung der Materialeigenschaften durch die Variation der Füllstoffe und des Füllgrads. Als Füllstoffe für wärmeleitfähige Kunststoffe haben sich organische Füllstoffe (z.B. Graphit), metallische Füllstoffe (z.B. Kupfer) und keramische Füllstoffe (z.B. Bornitrid) durchgesetzt.

Auf dem Markt sind zum aktuellen Zeitpunkt drei verschiedene Messmethoden (Laser Flash, Hot-Disk und C-Therm TCi) zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit weit verbreitet. Mittels einer Vielzahl an Versuchsreihen wurden die drei Messgeräte hinsichtlich der ermittelten Wärmeleitfähigkeiten verglichen und Fragestellungen zum Einfluss der Probenpräparation und Messroutine untersucht. Es konnte ein großer Einfluss der verschiedenen Messverfahren auf die an gleichen Probekörpern ermittelten Wärmeleitfähigkeiten nachgewiesen werden. Gerade für die Endanwender stellen die in Datenblättern angegebenen Messwerte somit kein sicheres Auswahl- und Designkriterium für die Herstellung ihrer Bauteile dar.

---

## **1 Wärmeübertragung**

Wärmeübertragung wird in der Thermodynamik beschrieben als Wärme, welche bedingt durch einen Temperaturgradienten über Systemgrenzen hinweg transportiert wird. Beim Wärmedurchgang durch eine Trennebene zwischen zwei Systemen gibt das System mit höherer Temperatur Wärme an das System mit niedrigerer Temperatur ab. Dies kann durch die drei Mechanismen Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung erfolgen, die nachfolgend erläutert werden [1]. Wärmeübertragungsvorgänge können zeitunabhängig (stationär) oder zeitabhängig (instationär) sein [2].

Der Wärmetransport innerhalb von festen Körpern wird als Wärmeleitung bezeichnet. In Bereichen des Körpers mit höherer Temperatur besitzen die Moleküle mehr Energie und geben einen Teil dieser an Nachbarmoleküle geringerer Energie ab. Dadurch nimmt die Temperaturdifferenz im Körper ab, da sich die Leitung der Energie im Körper verringert. Dies trifft nur in dem Fall nicht zu, wenn die Temperaturdifferenz durch Wärmezufuhr an der wärmeren Stelle des Körpers und durch Wärmeabgabe an der kälteren Stelle des Körpers aufrechterhalten wird. Ist die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zeitlich konstant wird die Wärmeleitung als stationär bezeichnet [3].

## **2 Thermisch leitfähige Graphit-Thermoplast-Compounds**

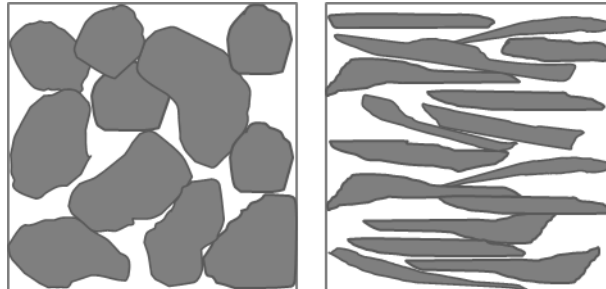
Ein Materialgemisch aus einem Kunststoff und einem oder mehreren Füllstoffen wird als Compound bezeichnet. Dabei ist der Kunststoff das sogenannte Matrixmaterial und wird mit dem Füllstoff vermischt. Die thermischen, mechanischen oder auch rheologischen Eigenschaften von Compounds setzen sich somit aus den jeweiligen Eigenschaften des Kunststoffs und des Füllstoffs zusammen, wobei diese aufgrund des hohen Füllgrads vor allem durch den Füllstoff bestimmt werden. Die hier untersuchten Compounds betrachten primär das Einbringen großer Mengen an Graphit in verschiedene Thermoplaste und die dadurch bedingte Änderung der Materialeigenschaften. Nach Kapfer [4] steht der Begriff „hochgefüllt“ dabei in Korrelation zur Dichte der Füllstoffe und wird ab 35 Vol% an Füllstoffen im Compound verwendet. Die in diesen Untersuchungen hergestellten Compounds weisen Füllstoffanteile von Graphit von mehr als 70 Gew% bzw. 50 Vol% auf und dürfen somit als hochgefüllte Compounds bezeichnet werden.

Graphit ist neben Fullerenen und Diamant eine der drei natürlich vorkommenden Element-modifikationen von Kohlenstoff. Es weist eine hexagonale Kristallstruktur auf, wobei die einzelnen Kohlenstoffatome innerhalb der planaren Basalebene, den Gra-

phen-Schichten, mit drei weiteren Kohlenstoffatomen kovalente Bindungen eingehen. Zwischen den Basalebenen herrschen jedoch nur schwache Van-der-Waals-Kräfte [5]. Diese unterschiedlich starken Bindungskräfte führen zu der ausgeprägten Anisotropie der charakteristischen Eigenschaften von Graphit, wie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, aber auch der Mechanik.

Graphite unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich der Partikelmorphologie und -größe, Oberfläche, Porosität, Kristallinität und Reinheit [6]. Die Partikelmorphologie, -größe sowie die Größenverteilung haben sowohl einen erheblichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Compounds und somit auf die Verarbeitbarkeit des Produktes als auch starken Einfluss auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des späteren Bauteils.

Die in diesen Untersuchungen verwendeten Graphite lassen sich in zwei Graphitmorphologien (sphärisch und hohes Aspektverhältnis (schiefer- bzw. nadelförmig)) [7] unterteilen. Sphärische Graphite weisen eine eher runde Form auf und besitzen ein geringes Aspektverhältnis, wohingegen Graphite mit hohem Aspektverhältnis eine schieferförmige Struktur zeigen, wie nachfolgende Abbildung verdeutlicht.



*Abb. 1: Graphit-Morphologien: sphärisch und schiefer/nadelförmig*

Die Wärmeleitfähigkeit von ungefüllten Kunststoffen liegt im Bereich von 0,15 W/mK bis 0,5 W/mK [8]. Sie hängt im Wesentlichen von der jeweiligen Molekülstruktur und somit bedingt auch von der Temperatur ab. Grundsätzlich können Thermoplaste ungeordnete (amorphe) und geordnete (kristalline) Bereiche der Molekülorientierung aufweisen. Der Transport der Energie findet bei Kunststoffen durch Schwingung der Kettenmoleküle statt (Modell von Debye). Aufgrund der unregelmäßigen Struktur wird die Wärme in amorphen Kunststoffen nach Debye sehr schlecht übertragen. Es liegt somit bei amorpher Struktur eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als bei teilkristalliner Struktur vor, da bei teilkristallinen Kunststoffen die Wärme über länge-

re Wege in der Struktur über kovalente Bindungen entlang der Polymerketten übertragen werden [9]. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde ein hochkristallines Polypropylen verwendet.

Nachfolgende Abbildung stellt die grundlegenden Eigenschaftsveränderungen eines Kunststoffs durch das Einbringen von Füllstoffen schematisch dar. Mit steigendem Anteil an leitfähigen Füllstoffen nimmt die Bruchdehnung signifikant ab. Je nach Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix ergibt sich der Verlauf der Festigkeit, die ab einem Grenzwert deutlich sinkt. Die Wärmeleitfähigkeit und das E-Modul steigen mit zunehmendem Füllstoffanteil exponentiell an, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit erst mit steigender Füllstoffkonzentration eine nichtlineare Zunahme um mehrere Größenordnungen (Perkolationsschwelle) erfährt und dann eine vergleichsweise geringere weitere Steigerung der Leitfähigkeit aufzeigt. Zur Erzielung hoher Wärmeleitfähigkeiten sind daher große Füllstoffanteile an Graphit notwendig.

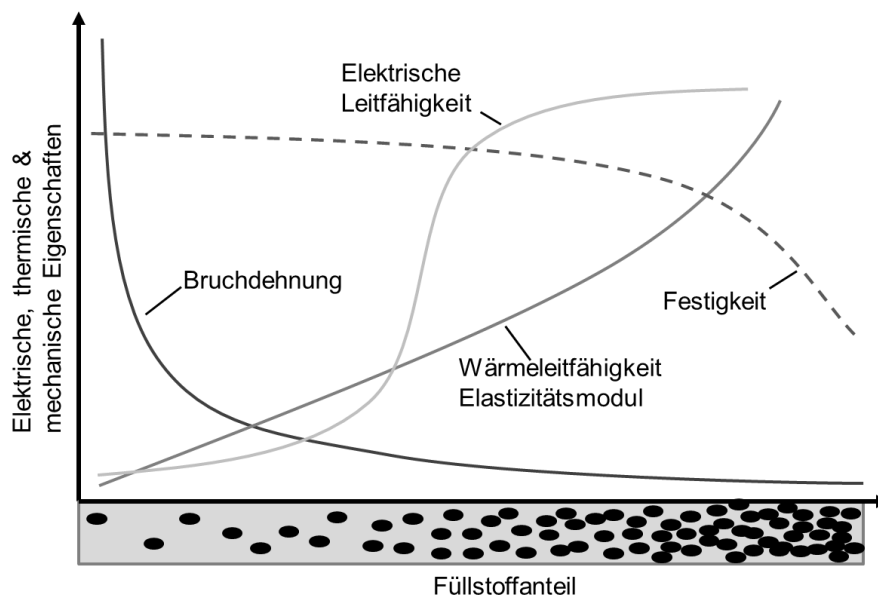


Abb. 2: Prinzipielle Abhängigkeit verschiedener Materialeigenschaften vom Füllstoffanteil in gefüllten Polymeren (reproduziert aus [20])

### 3 Eingesetzte Messverfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von gefüllten Kunststoffen sind am Markt drei verschiedene Messsysteme (Hot Disk, Laser Flash & C-Therm TCi) weit verbreitet. Die am ZBT durchgeführten Messungen zeigen jedoch signifikante Unterschiede an ermittelten Messwerten bei Nutzung der drei Messsysteme oder auch

durch die Variation an Einstellparametern innerhalb eines Messsystems. Mittels einer Vielzahl an Versuchsreihen wurden die drei Messgeräte hinsichtlich der ermittelten Wärmeleitfähigkeiten verglichen und Fragestellungen zum Einfluss der Probenpräparation und Messroutine untersucht.

Grundsätzlich handelt es sich bei allen drei betrachtenden Messverfahren um instationäre (transiente) Verfahren, bei denen der resultierende Wärmefluss von der Zeit abhängig ist. Die Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, welche Messgrößen bei dem jeweiligen Verfahren gemessen bzw. abgeleitet werden. So kann zum einen die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit simultan bestimmt oder nur die Temperaturleitfähigkeit ermittelt werden. Weitere Unterschiede sind die Geometrie der Wärmequelle, die Art der Wärmeerzeugung sowie die Kombination oder Trennung der Wärmequelle und des Temperaturmessfühlers. Des Weiteren arbeiten die Verfahren mit direktem Kontakt zum Probekörper (Hot-Disk- & C-Therm TCi-Verfahren) oder berührungslos (Laser-Flash-Verfahren), was nachfolgende Abbildung verdeutlicht.

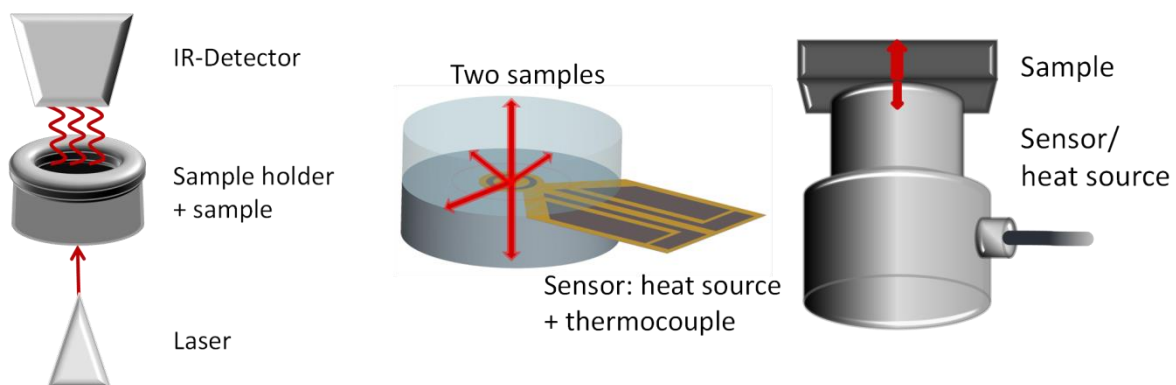


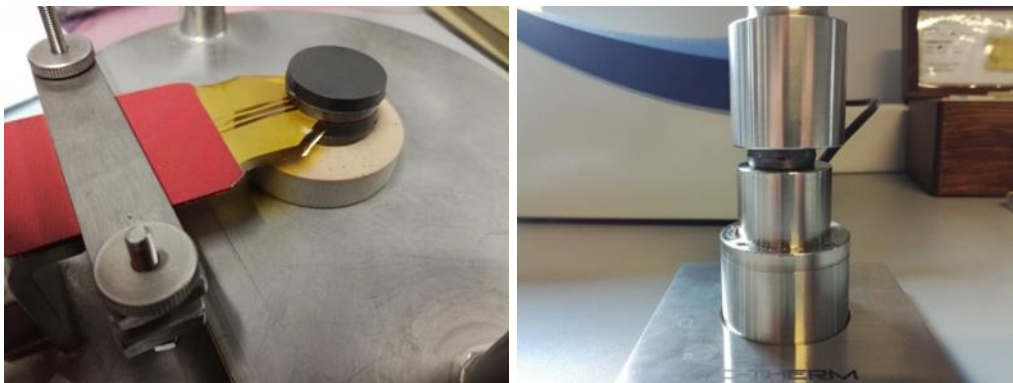
Abb. 3: Messanordnung und Wärmefluss der Messverfahren (von links: Laser Flash, Hot-Disk, C-Therm TCi)

Beim Hot-Disk-Verfahren (DIN EN ISO 22007-2) wird die Wärmeleitfähigkeit eines Probekörpers mittels der sogenannten „Transient Plane Source (TPS)“ Methode (zu dt. transiente Flächenquellverfahren) bestimmt. Dabei wird ein Widerstandselement-Messfühler mit bekannter temperaturabhängiger Widerstandsänderung (Wheatstone-Messbrücke) zwischen zwei Proben positioniert und elektrisch beheizt. Durch Messung des zeitlichen Temperaturverlaufs des Messfühlers werden die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit der Proben berechnet. Hierbei handelt es sich primär um ein integrales Messverfahren, da nicht bekannt ist in welche Richtung die entstehende Wärme innerhalb des Probekörpers abgeleitet wird. Ein Nachteil dieses Messverfahrens

rens ist, dass die in die Probe eindringende Wärmewelle eine Eindringtiefe kleiner der Probendicke aufweisen muss, wobei die Eindringtiefe  $\Delta p$  definiert ist über nachfolgende Formel:

$$\Delta p = 2 * \sqrt{a * t}$$

Wobei  $a$  die Temperaturleitfähigkeit der Probe und  $t$  die Messzeit beschreibt. Die Mindestmesszeit innerhalb des Systems ist auf 1 s gesetzt. Nach obiger Formel müssen folglich Proben mit einer hohen Temperaturleitfähigkeit eine entsprechend große Dicke aufweisen, damit die Wärmewelle den Probekörper nicht verlässt und somit das Ergebnis verfälscht.



*Abb. 4: Positionierung der Probekörper auf und unter dem Sensor beim HotDisk-Verfahren (links) und Proben Positionierung mit aufliegendem Gewicht beim C-Therm (rechts)*

Die gleichen Anforderungen an die Probendicke stellt auch das C-Therm TCi Messgerät (ASTM D7984). Dieses misst die Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe der „Modified Transient Plane Source“ Methode (MTPS). Ein Unterschied zur TPS-Methode liegt darin, dass die Probe auf den Sensor gelegt wird und, gegenüber dem HotDisk-Verfahren, nur eine Probe für die Messung benötigt wird. Ein im kalibrierten Sensor befindliches Heizelement mit bekanntem thermischen Verhalten erhitzt die Unterseite der Probe. Im Gegensatz zu der TPS-Methode befindet sich um die Heizspirale ein sogenannter „Guard Ring“. Dieser gewährleistet, dass sich die Wärmewelle nicht integral in der Probe, sondern vertikal ausbreitet. Folglich handelt es sich bei dieser Messmethode um eine through-plane Messung. Auch hier ist die Eindringtiefe über die zuvor genannte Formel definiert und somit werden ebenfalls dicke Proben benötigt, wenn die Temperaturleitfähigkeit entsprechend hoch ist.

Das Laser-Flash-Verfahren (DIN EN ISO 22007-4) ist ein eindimensionales Messverfahren mit dem die Temperaturleitfähigkeit eines Probekörpermateri als bestimmt werden kann. Der Probekörper wird an der Unterseite durch einen kurzzeitigen Laserimpuls gleichförmig erwärmt. Die resultierende Temperaturerhöhung auf der Probenoberseite wird mit Hilfe eines Infrarot-Detektors gemessen und das Temperatursignal über der Zeit aufgetragen. Bei diesem Messverfahren spricht man in Bezug auf die Richtungsabhängigkeit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit von einer „through-plane“-Messung, wobei der Wärmefluss den Probekörper orthogonal zur Probenoberfläche durchdringt. Die „in-plane“-Wärmeleitfähigkeit kann mit Hilfe einer speziellen Probenaufnahme nach gleichem Verfahren bestimmt werden.

## **4 Experimente**

### *4.1 Herstellung der Compounds*

Die Herstellung der Compoundformulierungen erfolgte an einem Doppelschneckenextruder Rheomex PTW 25/36p der Fa. Thermo Electron mit einem konstanten Masseudurchsatz von 2 kg/h und einer Extruderschneckendrehzahl von 200 min<sup>-1</sup>. Die Polymer- und Füllstoffzuföhrung erfolgte mittels zweier gravimetrisch geregelten Dosiereinheiten der Firma K-Tron Typ K-CL-KT20. Im Haupteinzug wurde das Polymer direkt zudosiert, während der Graphit (Split-Feed-Verfahren) weiter stromabwärts über einen Sidefeeder in den aufgeschmolzenen Kunststoff eingespeist wurde. Dabei wurden die durch das Einarbeiten großer Füllstoffanteile zwangsläufig eingeschleppte Luft und weitere flüchtige Bestandteile über zwei stromab folgende Entgasungszonen dem Massestrom entzogen. Beide Graphitsorten wurden beginnend mit einem Füllstoffanteil von 70 Gew% bis zum maximal verarbeitbaren Füllstoffanteil von 88 Gew% in die Polymerschmelze eingebracht.

### *4.2 Spritzgießen von Probekörpern*

Die Herstellung von Probekörpern erfolgte an einer Kolbenspritzgießmaschine (Haake, MiniJetII). Je nach Wärmeleitfähigkeits-Messverfahren wurden verschiedene Probekörper-Abmessungen hergestellt. Zur Bestimmung der Through-plane-Wärmeleitfähigkeit im Laserflash-Verfahren wurden Probekörper mit  $\varnothing = 12,7$  mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt. Für die beiden anderen Messverfahren lagen die Probekörperabmessungen bei  $\varnothing = 24$  mm und einer Dicke von 7 mm. Die Spritzgussbedingungen betrugen 275 °C Schmelzetemperatur und 80 °C Formteilktemperatur und

nur der jeweils zur vollständigen Füllung der Kavität notwendige Einspritzdruck wurde variiert.

#### 4.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Nachfolgende Abbildungen stellen die mit den drei Messverfahren ermittelten Wärmeleitfähigkeiten über dem Füllstoffanteil im Compound vergleichend gegenüber. Es wurden dabei Compounds mit einem sphärischen Graphit (Abb.5) bzw. einem schieferförmigen Graphit (Abb.6) verwendet.

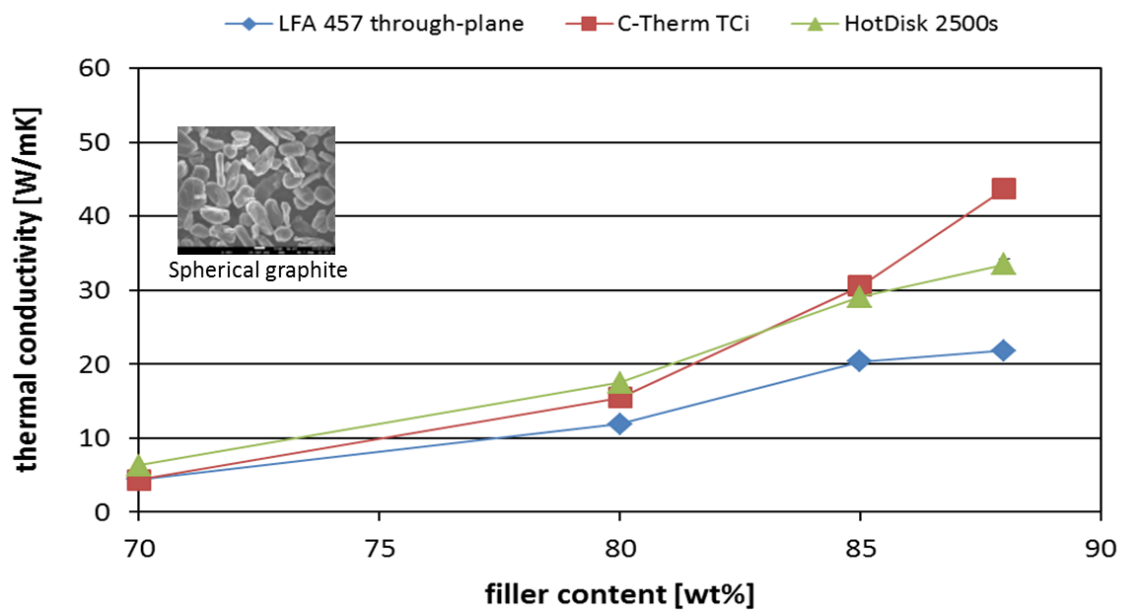


Abb. 5: Ermittelte Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllstoffanteils an sphärischem Graphit bei Verwendung verschiedener Messverfahren



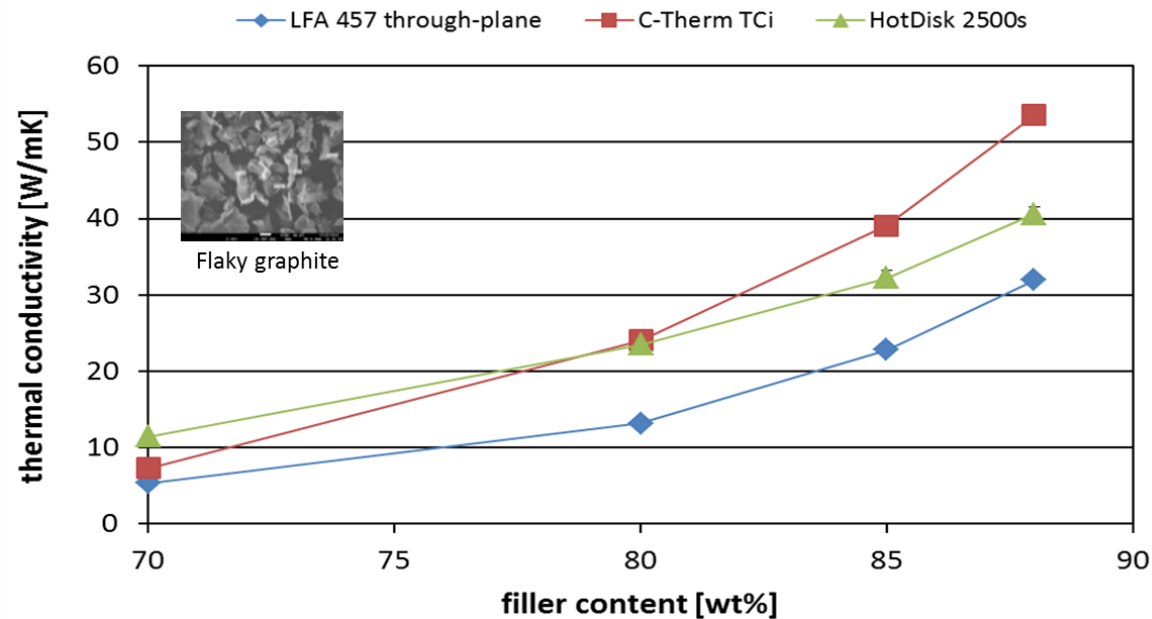


Abb. 6: Ermittelte Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllstoffanteils an schieferförmigen Graphit bei Verwendung verschiedener Messverfahren

Grundsätzlich zeigen alle drei Messverfahren den erwarteten Verlauf einer zunehmenden Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Füllstoffanteil. Die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten eines Compoundmaterials weichen jedoch mit steigendem Füllstoffanteil immer weiter voneinander ab. Hier scheint es signifikante Unterschiede zwischen den untersuchten Messverfahren zu geben, die vermutlich auf Orientierungseffekte der Füllstoffpartikel durch den Spritzgießprozess zurückgeführt werden können. Hierdurch ergeben sich anisotrope Materialeigenschaften, die sich unterschiedlich stark auf die ermittelten Werte der verschiedenen Messverfahren auswirken.

## 5 Ausblick

Innerhalb der drei eingesetzten Messsysteme zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von hoch gefüllten Kunststoffcompounds gibt es eine große Variation an Einstellparametern und somit eine Vielzahl an Einflussfaktoren auf die erzielten Wärmeleitfähigkeitswerte, welche ermittelt, bewertet und zur Erstellung einer Handlungsempfehlung zur reproduzierbaren Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von hochgefüllten Kunststoffen herangezogen werden sollen. Es sind daher weitere detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Auswertemethode und Modellwahl, sowie der Orientierungen von Füllstoffpartikeln in den hochgefüllten Compounds auf die berechneten

Wärmeleitfähigkeiten geplant, um die bis dato aufgezeigten Unterschiede bei der thermischen Charakterisierung von Compounds zu ergründen.

### **Danksagung**

Wir danken dem Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens 03B110002B „Definition und Bestimmung physikalischer Parameter durch Entwicklung eines kostengünstigen produktionsbegleitenden Messsystems zur Qualitätssicherung - BePPel“.

## Literatur

- [1] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, Physik für Ingenieure, Springer Verlag, 2007.
- [2] DIN, *DIN 1341: Wärmeübertragung Begriffe, Kenngrößen*, Deutsche Norm, 1986.
- [3] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, München: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [4] K. Kapfer und W. Schneider, „Production of Compounds with high Filler or Fiber Loading on Screw Kneaders,“ *Antec 49*, p. S. 246–251, 2003.
- [5] P. Atkins und J. De Paula, Physikalische Chemie, Willey-VCH Verlag, 2006.
- [6] D. Forst, M. Kolb und H. Roßwag, Chemie für Ingenieure, Düsseldorf: Springer Verlag, 1993.
- [7] A. Krüger, Neue Kohlenstoffmaterialien-Eine Einführung, Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2007.
- [8] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli und E. Schmachtenberg, Werkstoffkunde Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München Wien, 2002.
- [9] W. Küster, Die Wärmeleitfähigkeit thermoplastischer Kunststoffe,, 1968.
- [10] T. Derieth, Erweiterte Betrachtung der Perkolationstheorie an elektrisch leitfähigen Compounds für Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen, Universität Duisburg-Essen, Dissertation 2013.
- [11] D. Drummer, „Prozessführung beim Spritzgießen kunststoffgebundener Dauermagnete,“ in *Sonderpublikation zur Fachtagung "Hochgefüllte Kunststoffe"*, Erlangen, 2002.
- [12] W. Michaeli, H. Greif, L. Wolters und F. Vossebürger, Technologie der Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München, 2008.

## **Autorenanschriften**

Dipl.-Ing. Marco Grundler

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Telefon: 0203-7598 1175

Telefax: 0203 7598 2222

E-Mail: [m.grundler@zbt-duisburg.de](mailto:m.grundler@zbt-duisburg.de)